

平成 21 年 5 月 11 日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18206097
 研究課題名（和文） サブフェムト秒・アト秒パルスラジオリシス等価速度分光法の研究
 研究課題名（英文） Study of sub-femtosecond and attosecond pulse radiolysis

研究代表者
 吉田 陽一（YOSHIDA YOICHI）
 大阪大学・産業科学研究所・教授
 研究者番号：50210729

研究成果の概要：

本研究では、今までにない全く新しいコンセプトである、（1）サンプル中での時間分解能劣化を伴わず、かつ高 S/N 光吸収分光を行うための等価速度分光法パルスラジオリシスと、（2）レーザー分析光を使わないダブルデッカー電子ビームパルスラジオリシス法を考案し、次世代のパルスラジオリシスとして、サブフェムト秒・アト秒パルスラジオリシスの研究を世界に先駆けて行った。世界初めてパルスラジオリシスによるフェムト秒時間領域での量子ビーム誘起反応現象の測定に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
2007 年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2008 年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
年度			
年度			
総計	29,800,000	8,940,000	38,740,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：電子線励起時間分解吸収分光、パルスラジオリシス、放射線化学初期過程、フォトカソード RF 電子銃加速器、フェムト秒電子線パルス、アト秒電子線パルス

1. 研究開始当初の背景

量子ビーム誘起作用は、イオン化から始まり、その後、電子の熱化、水和・溶媒和、ジェミネートイオン再結合などの初期反応を起こす。イオン化過程は量子ビーム照射の直

後、アト秒 (10^{-18} 秒) 時間領域で引き起こされ、その後の初期反応はフェムト秒 (10^{-15} 秒) やピコ秒 (10^{-12} 秒) 時間領域で起こると考えられている。量子ビーム誘起初期過程の解明は、ナノテクノロジーにおけるナノファブリ

ケーションの研究分野や放射線化学分野やガン治療の医療応用分野から強い要請がある。

例えば、近年にナノファブ리케이션に多大な努力が注がれている半導体加工の分野において、レーザー光による微細加工の解像度の向上は限界に達しており、30nm以下の微細加工では、光に代わって波長の制限のない電子線やX線等の量子ビームが使用されることになる。しかし、解像度が30nm以下になると、今まで考慮されてこなかった新しい問題が発生すると予想している。レーザー光励起の場合、レジスト内の酸発生剤を直接的に励起し、酸を発生させる。その後熱を加えることにより連鎖反応をひきおこさせる。一方、量子ビームは、直接的に酸発生剤に作用することなく、レジストマトリックスをイオン化する。その際、放出された電子が酸発生剤と反応し、酸が生成する。従って、量子ビームが作用した場所から離れた所に酸が生成する。この距離は、スパーとよばれる領域にほぼ等しいことが今までの研究で明らかにしてきた。この距離が大きければ、必要とする解像度が得られないことになる。例えば、30nmナノファブ리케이션で求められる解像度の精度は約2~3nmであるが、一方、スパーサイズは6nm程度であることがこれまでの研究により明らかになっており、このままでは、目的の解像度が得られない結果となってしまふ。極限ナノファブ리케이션を実現するためには、スパー効果の問題を解決する必要がある。現在、その方法として、①スパーサイズを制御するか、②スパーサイズに影響されない反応系を開発するとの二つの方法が考えられる。これらの問題を克服するためには、時間空間反応解析を通して、量子ビーム誘起初期過程の本質を明らかにし、この問題に対応する必要がある。

電子線励起時間分解吸収分光法(パルスラジオリシス)は、量子ビーム誘起初期反応や超高速現象を直接的に測定する手法であり、これまでに量子ビーム誘起現象の解明に大きく貢献してきた。パルスラジオリシス法では、加速器から発生した短パルスの電子線を試料に照射させ、電子線誘起反応・現象を、電子線パルスを同期した分析光を用いて測

定する。パルスラジオリシスの時間分解能は、フェムト秒の電子線パルスとフェムト秒のレーザーパルス分析光を組み合わせた方式による1ピコ秒を切る程度となっている。しかしながら、電子線パルスと分析光パルスの時間幅、電子線パルスと分析光パルスの時間ジッター、サンプル中での電子線パルスと分析光パルスの速度差による時間分解能劣化などの問題が生じるために、これ以上の時間分解能の向上は困難であった。

そこで、本研究では、等価速度分光法と呼ぶまったく全く新しい概念の測定法を世界に先駆けて考案し、時間分解能を向上させた次世代のパルスラジオリシスとして、サブフェムト秒・アト秒時間領域での量子ビーム誘起現象を測定する手法を開発する。サブフェムト秒・アト秒パルスラジオリシスにより、放射線誘起作用の物理過程から化学過程が繋がることになり、イオン化、電子の熱化過程、水和・溶媒過程、ジェミネートイオン再結合と呼ばれる初期の反応課程の全貌を解明することができる。それ以上に、時間分解分光法として、量子効果や不確定性原理が顕著になる初めての時間領域に到達することになり、さまざまな新しい発見が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、次世代のパルスラジオリシスとして、サブフェムト秒やアト秒等価速度分光法の研究を目的とする。フェムト秒時間領域での量子ビーム誘起現象を測定する手法開発する。

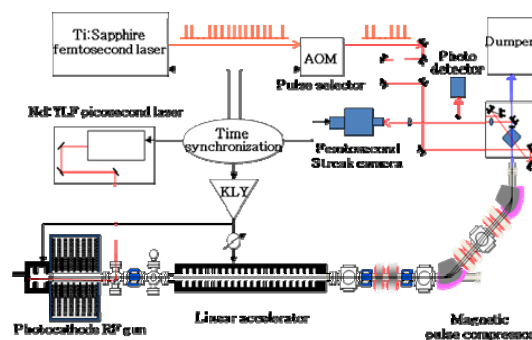


図1 サブフェムト秒・アト秒パルスラジオリシスシステム

3. 研究の方法

サブフェムト秒・アト秒等価速度分光法を実現するために、必要な以下に(1)～(4)に示した研究および技術開発を行う。

- (1) フェムト秒～アト秒電子線パルスの発生方法を確立し、フェムト秒電子線パルスの計測技術を開発する。
- (2) 等価速度分光法パルスラジオリシスを構築し、電子線パルス波面制御と計測技術を確立する。
- (3) ダブルデッカー電子ビーム加速器の開発を行う。分析光としてレーザーを使わない新しいコンセプトのダブルデッカー電子ビームを用いたパルスラジオリシスを考案する。
- (4) フェムト秒時間領域での量子ビーム誘起現象の測定手法を確立する。

4. 研究成果

(1) フェムト秒・アト秒電子線パルスの発生

フェムト秒・アト秒電子線パルスの発生には、図1に示したように、フォトカソードRF電子銃、S-band進行波型加速管、磁気パルス圧縮器から構成される最先端のフォトカソードRF電子銃加速器を用いた。ピコ秒レーザー励起と、ソレノイド磁場を用いて空間電荷効果によるエミッタンスの増大の補正によりフォトカソードRF電子銃から3.5mm-mradの低エミッタンス電子ビーム

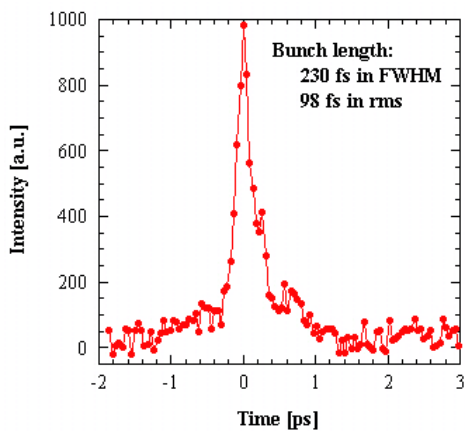


図2 98フェムト秒短電子線パルスの測定データ

を発生し、発生した電子パルスを、加速管を用いて32MeVまで加速させる。また、磁気パルス圧縮における高次効果によるパルス幅の増大を補正するために、加速RFの位相を最適化し、電子線パルスにおける非線形エネルギー変調を行う。

最後に、その電子線パルスを、磁気パルス圧縮器を用いてフェムト秒・アト秒まで圧縮する。そのために、磁気パルス圧縮器での磁場強度の調整を高精度で行い、電子が圧縮器を通過するパスをサブマイクロンまで制御する。Fig.2に、本研究で発生した最短98フェムト秒電子線パルスの実験データを示す。そのときの電荷量は、パルス当たり0.17nC(10^9 個電子)であった。

さらに、極低エミッタンス(0.1mm-mrad)電子ビームの発生と磁気パルス圧縮の高度化によるアト秒電子線パルスの発生方法を確立した。それは、フォトカソードRF電子銃にフェムト秒レーザー励起によりフェムト秒低エミッタンス電子ビームを発生し、磁気パルス圧縮によりアト秒電子線パルス生成の方法である。シミュレーションの研究では、780アト秒の電子線パルスの発生が実現可能であることがわかっている。

(2) フェムト秒等価速度分光法パルスラジオリシス

パルスラジオリシスにおいて、時間分解能を決める因子は

- ① 電子ビームのパルス幅
- ② 分析光のパルス幅
- ③ 電子線と分析光の同期ジッター
- ④ サンプル中での光速と電子の速度差の違いから生じる時間分解能の劣化

の4つである。フェムト秒・アト秒の時間分解能達成には、フェムト秒・アト秒電子パルスや分析光パルスを利用するほかに、電子線パルスと分析光パルスの同期ジッターによる時間分解能の劣化、サンプル中での光の速度と電子の速度の差の違いから生じる時間分解能の劣化をフェムト秒・アト秒までに抑える必要がある。

電子ビームはエネルギー(数十MeV)が高いため、電子ビームがサンプルに通過する速度がほぼ光速に対して、光がサンプルの屈折

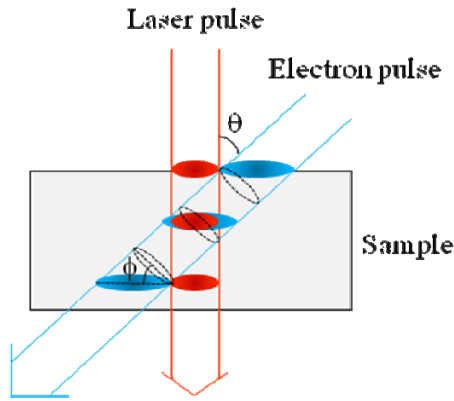


図3 等価速度分光法パルスラジオリシス

率 (n) によりサンプル中の光速度が n 分の 1 に遅くなる。そこで、サンプル中での光の速度と電子の速度の差の違いから生じる時間分解能の劣化を生じる。その劣化は、電子ビームがサンプルを通り抜けるのにかかる時間と、レーザーがサンプルを通り抜けるのにかかる時間の差で表される。例えば、サンプル長 1mm の水 ($n = 1.33$) の場合、時間分解能の劣化は 1.1ps となる。アト秒の時間分解能を得るためには、サンプル長さが $1\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。従来の光吸収の測定では、1nC の電子ビームで 1mm のサンプル長はほぼ測定できる限界レベルであり、サンプル長を短くして、その代わりにパルス当たりの電荷量を上げる必要がある。しかし、電荷量を上げるにより、電子線パルスの場合、空間電荷効果が大きくなり、フェムト秒・アト秒の超短パルス電子ビームが生成できなくなる。

そこで、我々は、世界で初めてサンプル中での光の速度と電子の速度の差の違いから生じる時間分解能の劣化を無くすため、等価速度分光法と呼ばれるまったく新しい方法を適用したパルスラジオリシス (図 3) を考案した。それは、従来までは同方向から入射させていた電子線パルスと光パルスを、サンプルの屈折率 (n) に応じた角度 θ ($\cos \theta = 1/n$) をつけて入射させ、同時に電子線パルスの波面の傾き角度を、角度 θ に応じて波形整形する手法である。これによって、サンプル中の電子線パルスと光パルスの見かけ速度が同じになり、時間分解能の劣化がなくなる。

しかし、電子線パルスも同じの角度で回転

する必要がある。これに対して、我々は、電子ライナックにおける電子線パルスエネルギー変調と磁気パルス圧縮の組み合わせにより、電子線パルスの波面制御方法を考案し、フェムト秒ストリークカメラを用いて電子線パルスの波面計測に成功した。また、波面整形した電子線パルスを用いて、パルスラジオリシスによる水和電子過渡吸収の立ち上がり時間や吸収強度の評価実験を行った。実験結果により、等価速度分光法によるパルスラジオリシス時間分解能と S/N の向上を確認し、等価速度分光法は、次世代フェムト秒・アト秒パルスラジオリシスを実現するための強力な手法であることがわかった。

(3) ダブルデッカー電子ビーム加速器の開発とアト秒パルスラジオリシス

電子線パルスと分析光パルスの同期時間ジッターを低減するために、我々のグループは、電子線パルス発生と加速用の RF パワーの精密制御や室温の安定化を行い、電子線パルスと分析光パルスの同期時間ジッターによるパルスラジオリシスの時間分解能は 200fs に実現できた。しかし、アト秒パルスラジオリシスを実現するにあたって、現在の方法には限界がある。

そこで、我々は、電子線パルスと分析光パルスの時間ジッターを無くすため、従来の分析レーザーを使わない、電子線パルスと分析光の発生を 1 台の加速器で実現する上下 2 つのダブルデッカー電子ビームの加速器 (図 4) を開発し、世界初めてレーザーフォトカソード RF 電子銃を用いて 1 台の加速器で上下 2 つ

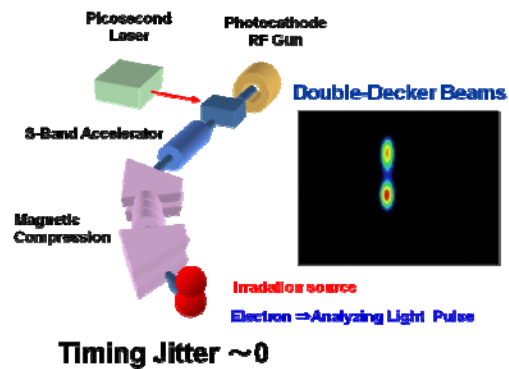


図4 世界初のダブルデッカー電子ビーム加速器

のフェムト秒パルス電子線の発生に成功した。ダブル電子ビームが一周期または数周期のRFにより加速でき、従来の分析レーザーも使わないため、電子ビーム加速のRFを安定化することにより、電子線パルスと分析光パルスの時間ジッターがアト秒まで期待できる。

(4) フェムト秒時間領域での量子ビーム誘起高速反応の研究

フォトカソードRF電子銃加速器から発生したフェムト秒電子線パルスと、高精度で時間同期させたフェムト秒レーザー光パルスを利用し、さらに加速器システムの安定化と光吸収測定的高速化により、光吸収強度変動によるS/Nの劣化を抑え、フェムト秒時間分解能を持つパルスラジオリシスを世界初めて実現した。従来のパルスラジオリシスでは、サンプル長0.5mm以下の光吸収が測定できないサンプルを0.1mmまで、かつフェムト秒時間分解光吸収測定が実現できた。

図5に、本研究で開発したフェムト秒パルスラジオリシスを用いて、パルスラジオリシスでは世界初めて観測した水和電子の生成過程を示す。その時、電荷量0.1nCの電子線パルスを利用し、厚さ0.2mmの水サンプルを用いた。分析光には、時間同期したフェムト秒Ti:sapphireレーザー(パルス幅は80fs)を用い、測定波長は800nmであった。測定結果により、パルスラジオリシスによる水和電子の生成過程は、光イオン化の場合と同じ、水和前のpre-solvated電子(またはwet electronと

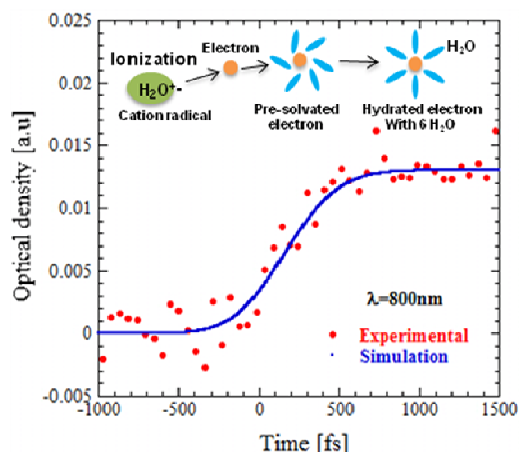


図5 フェムト秒時間領域での水和電子の過渡吸収の測定データ(水、測定波長800nm)

も呼ばれている)を経由し、生成時間は540フェムト秒であることがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計19件)

- ① J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, "Breaking Time-Resolution Limits in Pulse Radiolysis", *Radiat. Phys. Chem.*, in press (2009). Refereed
- ② J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, R. Nagaishi, M. Taguchi, K. Takahashi, R. Katoh, S. V. Anishchik, Y. Yoshida, S. Tagawa, Picosecond pulse radiolysis: dynamics of solvated electrons in ionic liquid and geminate ion recombination in liquid alkanes, *Radiat. Phys. Chem.* 77, 1233-1238 (2008). Refereed
- ③ A. Ogata, T. Kondoh, J. Yang, A. Yoshida, Y. Yoshida, "LWFA of Atto-Second Bunches for Pulse Radiolysis", *Int. J. Modern. Phys.* 21, 447-458 (2007). Refereed
- ④ J. Yang, T. Kondoh, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, Pulse radiolysis based on a femtosecond electron beam and a femtosecond laser light with double-pulse injection technique, *Radiat. Phys. Chem.* 75, 1034-1040(2006). Refereed
- ⑤ J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, Femtosecond single electron bunch generation by rotating longitudinal bunch phase space in magnetic field, *Nucl. Instrum. Methods Phys. A* 556, 52-56, 2006. Refereed

[学会発表](計99件)

- ① A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, J. Yang, Y. Yoshida, Collective Ionization by Attosecond Electron Bunches, The 11th European Particle Accelerator Conference (EPAC'08), June 23-27, 2008, Genoa, Italy.
- ② J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, Femtosecond Pulse Radiolysis for Study of Nanofabrication Process, The 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Sep. 29-Oct. 1, 2008, Osaka, Japan.
- ③ K. Kan, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, Simulation Study on Attosecond Electron Bunch Generation, Proceedings of the

Particle Accelerator Conference 2007, June 25-29, 2007, Albuquerque, New Mexico, USA.

- ④ Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondoh, Attosecond and Femtosecond Pulse Radiolysis by using Laser Photocathode Rf Gun Linac, The 7th International Symposium on Advanced Science Research ASR2007, Nov. 6-9, 2007, Tokai, Ibaraki, Japan.
- ⑤ Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondoh, T. Kozawa, S. Tagawa, Femtosecond pulse radiolysis based on photocathode electron accelerator, The 1st ASIAN-PACIFIC SYMPOSIUM ON RADIATION CHEMISTRY, Sep. 17-21 2006, Shanghai, China.
- ⑥ J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida, Femtosecond Single-bunch Electron Linear Accelerator Based on a Photocathode RF Gun, European Particle Accelerator Conference 2006, 26-30 June, 2006, Edinburgh, England.

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 「音律と音階の科学」, 小方厚, BLUE BACKS 講談社, ISBN978-4-06-257567-6, 2007

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 陽一 (YOSHIDA YOICHI)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号 : 50210729

(2) 研究分担者

楊 金峰 (YANG JINFENG)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号 : 90362631

近藤 孝文 (KONDOH TAKAFUMI)
大阪大学・産業科学研究所・特任助教
研究者番号 : 50336765

誉田 義英 (HONDA YOSHIHIDE)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号 : 40209333

法澤 公寛 (NORIZAWA KIMIHIRO)
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員
研究者番号 : 00403006

小方 厚 (OGATA ATUSHI)
大阪大学・産業科学研究所・特任教授
研究者番号 : 60023727

(3) 連携研究者